



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) (21) **PI 0402790-6 A**

(22) Data de Depósito: 16/07/2004  
(43) Data de Publicação: 01/03/2006  
(RPI 1834)



(51) Int. Cl.:  
B01J 31/28  
B01J 37/04  
C07C 29/48  
C07C 46/02

(54) Título: **CATALISADOR, PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO E PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CICLOALCANÓIS E/OU CICLOALCANONAS**

(71) Depositante(s): Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ (BR/RJ)

(72) Inventor(es): Nakédia Maysa Freitas Carvalho, Octavio Augusto Ceva Antunes, Adolfo Horn Júnior

(74) Procurador: Alves, Vieira, Lopes & Atem Advogados

(57) Resumo: "CATALISADOR, PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO E PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CICLOALCANÓIS E/OU CICLOALCANONAS". A presente invenção tem como objeto principal um catalisador que possui analogia funcional com o sítio ativo da metaloenzima Metano Monooxigenase. Mais especificamente, o catalisador é composto por um complexo de ferro, sendo que o dito complexo apresenta ligantes não-porfirínicos, e possui estrutura correspondente a Fórmula I e/ou II abaixo: A presente invenção também está relacionada a um processo de produção dos catalisadores e a processos de produção de cicloalcanóis e/ou cicloalcanonas catalisadas pelo referido catalisador.

### Relatório Descritivo

## CATALISADOR, PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO E PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CICLOALCANÓIS E/OU CICLOALCANONAS.

5

### Campo da Invenção

A presente invenção está relacionada a um catalisador, processos de produção do mesmo e processos de produção de cicloalcanóis e/ou cicloalcanonas, em especial cicloexanol e/ou cicloexanona a partir de uma  
10 reação que utiliza o referido catalisador.

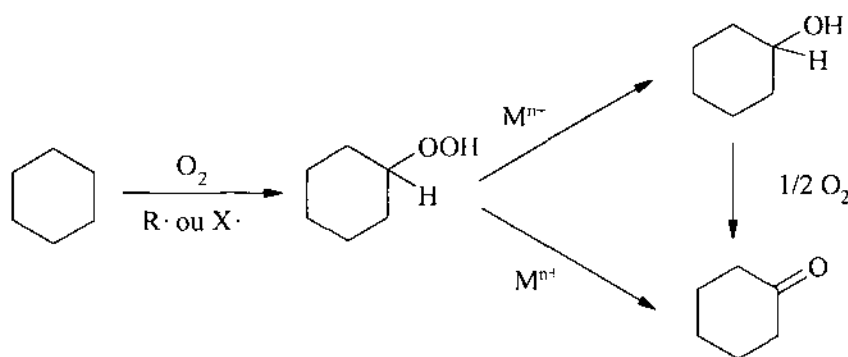
### Antecedentes da Invenção

O derivado de petróleo cicloexano é uma significativa matriz comercial para a manufatura do ácido adípico, matéria-prima para o Nylon-6 e para o  
15 Nylon-66 (Fox, B. G.; Surerus, K. K.; Münck, E.; Lipscomb, J. D., *J. Biol. Chem.*, **263**, 10553-10556 (1988); Wallar, B. J.; Lipscomb, J. D., *Chem. Rev.*, **96**, 2625-2657 (1996); Bois, J. D.; Mizoguchi, T. J.; Lippard, S. J., *Coord. Chem. Rev.*, **200-202**, 443-485 (2000); Feig, A. L.; Lippard, S. J., *Chem. Rev.*, **94**, 759-805 (1994); Schuchardt, U.; Carvalho, W. A.; Spinacé, E. V., *Synlett*, **10**, 713-718  
20 (1993)). Há basicamente dois processos de obtenção do ácido adípico a partir do cicloexano: um constituído de duas etapas e outro de apenas uma etapa. A conversão direta de cicloexano em ácido adípico não é uma alternativa economicamente viável, visto que o rendimento do processo é insatisfatório (Groggins, P. H., *Unit Processes in Organic Synthesis*, 5<sup>o</sup> edição, 1958,  
25 McGraw-Hill Book Company, Inc]. Portanto, o processo em duas etapas é mais importante comercialmente. Neste processo o cicloexano é, numa primeira etapa, oxidado a cicloexanol e cicloexanona, e estes produtos são então subsequente-mente oxidados a ácido adípico. Apesar deste processo ser um dos maiores existentes, a baixa conversão de cicloexano, cerca de 4%, torna a  
30 pesquisa do desenho de novos processos oxidantes de extrema importância econômica. A alta tonelagem produzida anualmente de cicloexanol e

cicloexanona, cerca de 100.000 toneladas em todo o mundo, mostra a importância comercial destes produtos.

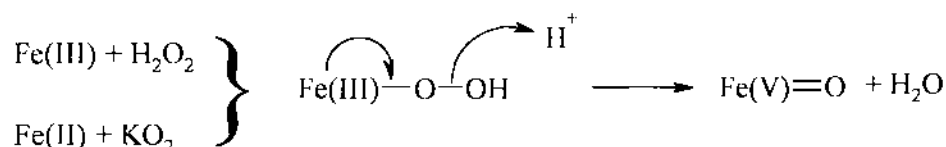
A primeira etapa do processo é feita em fase líquida com ar como oxidante sob pressão de 3,5 – 5 atm. A reação pode ser feita em presença do catalisador naftenato de cobalto, onde a temperatura deve ficar entre 120 e 130°C, ou na ausência do mesmo com a temperatura na faixa de 145 a 150°C. Uma importante característica do processo é a relativamente baixa conversão por etapa, de cerca de 15% da carga de cicloexano. Os intermediários cicloexanol e cicloexanona são obtidos como resíduo após a destilação do cicloexano não convertido. Esta etapa do processo apresenta de 60-75% de seletividade em cicloexanol e cicloexanona em relação aos outros produtos formados. Estes intermediários são submetidos, sem nenhuma purificação prévia, à segunda etapa do processo onde ocorre a conversão em ácido adípico com rendimento de 80-85%, o que mostra que outros produtos obtidos da oxidação do cicloexano foram capazes de se oxidar e formar o ácido adípico (Groggins, P. H., *Unit Processes in Organic Synthesis*, 5<sup>o</sup> edição, 1958, McGraw-Hill Book Company, Inc).

De acordo com a literatura, sintetizada no esquema abaixo, o cicloexano é primeiro oxidado a cicloexilidroperóxido numa reação radicalar e este é então decomposto na presença do complexo do metal de transição dando cicloexanol e cicloexanona.



Sistemas baseados em ferro como catalisador têm sido propostos para a oxidação seletiva de cicloexano, dentre eles um dos mais estudados é o sistema Gif desenvolvido por Barton e colaboradores em 1983 (Barton, D. H. R.; Doller, D., *Acc. Chem. Res.*, **25**, 504-512 (1992). Barton, D. H. R.; Csuhai, E.; Doller, D.; Ozbalik, N.; Balavoine, G., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **87**, 3401-3404 (1990). Barton, D. H. R.; Beck, A. H.; Taylor, D., *Tetrahedron*, **51**, 5245-5254 (1995)). A família Gif consiste em diferentes sistemas que utilizam ferro como catalisador, peróxido de hidrogênio ou dioxigênio como agente oxidante, em solução de piridina-ácido acético. Neste sistema um complexo binuclear com os ligantes piridina e o ácido acético em ponte, é formado *in situ*.

Os catalisadores de Gif funcionalizam hidrocarbonetos dando preferencialmente cetonas, com a produção de álcoois em menor quantidade. Acredita-se que a espécie ativa seja a forma  $\text{Fe}^{(\text{V})}=\text{O}$  que é formada no meio reacional conforme mostra o esquema abaixo:



Outra classe de catalisadores empregados na oxidação de hidrocarbonetos são os que mimetizam sistemas biológicos como o citocromo P-450 e a Metano Monooxigenase (MMO), por exemplo. Estes sistemas contêm o ferro no seu sítio ativo, e este metal é capaz de ativar o dioxigênio formando espécies ativas capazes de oxigenar os mais diversos hidrocarbonetos.

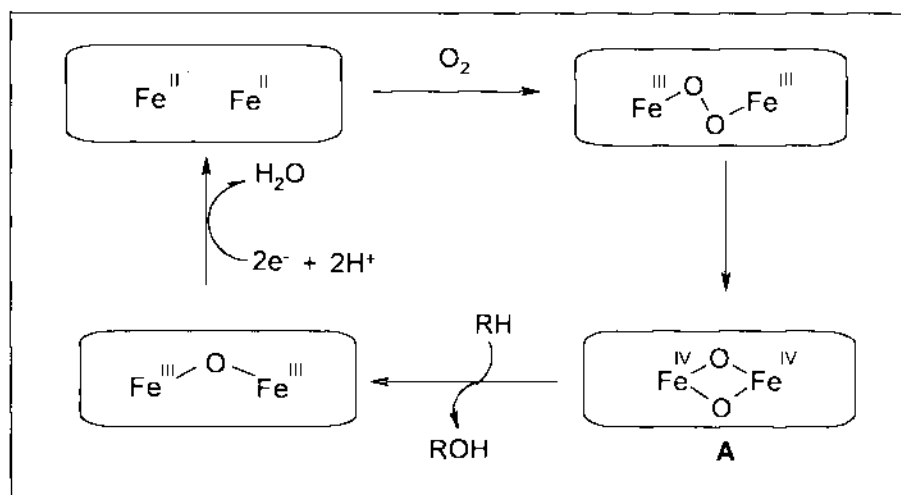
A MMO é uma metaloenzima que pode ser encontrada em bactérias como a *Methylococcus capsulatus* e *Methylosinus trichosporium*, e são capazes de oxidar o metano a metanol em apenas uma etapa. Estas bactérias utilizam o metano como fonte de carbono e energia. A MMO catalisa a primeira etapa da reação de oxidação total a  $\text{CO}_2$  obtendo o metanol como produto (Fox, B. G.; Surerus, K. K.; Münck, E.; Lipscomb, J. D., *J. Biol. Chem.*, **263**,

10553-10556 (1988); Fox, B. G.; Surerus, K. K.; Münck, E.; Lipscomb, J. D., *J. Biol. Chem.*, **263**, 10553-10556 (1988)). O processo é acoplado à oxidação do NADH, como mostra a equação abaixo:



No entanto esta enzima é capaz de oxidar outros hidrocarbonetos além do metano, como o cicloexano. O mecanismo proposto para a MMO baseia-se na formação da espécie de alta oxidação do ferro como mostra o esquema abaixo.

10



A molécula de dioxigênio reage com a forma reduzida da enzima, levando a formação do intermediário  $\mu$ -peróxido de ferro(III) e em seguida ao intermediário di- $\mu$ -oxo de ferro(IV) que é o responsável pela transferência de um átomo de oxigênio para o hidrocarboneto, levando-o a álcool, enquanto o outro átomo proveniente do dioxigênio forma uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , tudo ocorrendo às expensas da oxidação do NADH.

20 Nas últimas décadas a quantidade de informação sobre estes sistemas biológicos aumentou muito, tornando possível a construção de complexos moleculares ( $\mu$ -oxo) de ferro que reproduzem tanto as propriedades estruturais

como funcionais dos sítios ativos destas enzimas. O primeiro composto desta categoria foi sintetizado em 1983 (Armstrong, W. H.; Lippard, S. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4837 (1983); Wieghardt, K.; Pohl, K.; Gebert, W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **22**, 727 (1983)) e desde então um grande número destas espécies vêm sendo construído (Gomez-Romero, P.; Casan-Pastor, N.; Bem-Hussein, A.; Jameson, G. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1988-1990 (1988); Norman, R. E.; Yan, S.; Que, L., Jr.; Backes, G.; Ling, J.; Sanders-Loehr, J.; Zhang, J. H.; O'Connor, C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1554-1562 (1990); O'Brien, R. J.; Richardson, J. F.; Buchanan, R. M., *Acta Cryst.*, **C47**, 2307-2310 (1991); Ménage, S.; Zang, Y.; Hendrich, M. P.; Que, L., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7786-7792 (1992)). No entanto são poucas as espécies que apresentam reatividade catalítica que mimetiza a funcionalização de alcanos da MMO. Alguns destes complexos de ferro com ligantes não-porfirínicos reagem com o dioxigênio formando produtos estáveis, e em muitos casos formando espécies ativas similares àquelas encontradas na MMO. Estes complexos se mostraram capazes de funcionalizar o cicloexano em condições brandas de reação (Hazell, A.; Jensen, K. B.; McKenzie, C. J.; Toftlund, H., *Inorg. Chem.*, **33**, 3127-3134 (1994); Dong, Y.; Yan, S.; Young, V. G., Jr.; Que, L., Jr., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 618-620 (1996)).

Com isso podemos construir complexos de ferro que sejam capazes de reproduzir a atividade catalítica da enzima MMO, e conseqüentemente oxidar o cicloexano. Um bom exemplo de complexos não-heme mononucleares e binucleares de ferro(III) (Leising, R. A.; Norman, P. E.; Que, L., Jr., *Inorg. Chem.*, **29**, 2553 (1990); Leising, R. A.; Zhang, Y.; Que, L., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8555 (1991); Kojima, T.; Leising, R. A.; Yan, S.; Que, L., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11328 (1993); Leising, R. A.; Brenann, B. A.; Que, L., Jr.; Fox, B. G.; Munck, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3988 (1991)) que são capazes de oxidar cicloexano a cicloexanol e cicloexanona com t-BuOOH á temperatura ambiente, são os que contém o ligante tris-(2-piridilmetil)amina. Os sistemas mímicos a MMO são os que provavelmente apresentam as maiores aplicações práticas. Industrialmente as reações de hidrocarbonetos e halocarbonetos são

de substancial importância, em especial a oxidação do cicloexano é uma relevante alternativa econômica para a obtenção de matrizes industriais. Os complexos mononucleares de ferro(III) com ligantes não-porfirínicos são potenciais catalisadores para a oxidação de cicloexano por apresentar analogia

5 funcional com a MMO.

Aproveitando esse campo ainda inexplorado, inúmeros estudos foram realizados em busca de catalisadores capazes de processar as desejadas reações. Podemos citar como exemplo o pedido internacional de patente WO 2004/007657 intitulada "Use of a metal complex compounds as oxidation

10 catalysts" descreve o uso de complexos metálicos para reações de oxidação. No entanto, os ligantes do referido complexo não conferem ao catalisador analogia funcional com a MMO.

A patente européia EP 1 165 481 intitulada "Processos para oxidação de cicloalcanos, cicloalcanóis e/ou cicloalcanonas" descreve um processo para a

15 oxidação das referidas substancias na presença de catalisadores que podem ser compostos de manganês ou cromo solúveis. No entanto, o objetivo da oxidação é transformar as referidas substâncias em ácidos carboxílicos.

Embora exista toda essa produção intelectual, nunca antes fora descrito os catalisadores da presente invenção, que são complexos de ferro com N,N-bis-(2-piridilmetil)-amina (BMPA) e com N-propanoato-N,N-bis-(2-piridilmetil)-

20 amina (PBMPA), que proporcionam excelentes opções para a produção de cicloalcanóis e/ou cicloalcanonas.

### **Sumário da Invenção**

25 É um objeto da presente invenção um catalisador que possui analogia funcional com o sítio ativo da metaloenzima Metano Monooxigenase. Mais especificamente, o catalisador é composto por um complexo de ferro, sendo que o dito complexo apresenta ligantes não-porfirínicos, em especial os ligantes são BMPA e/ou PBMPA.

30 É um adicional objeto da presente invenção um processo de produção de um catalisador que possui analogia funcional com o sítio ativo da

metaloenzima Metano Monooxigenase. Mais especificamente, o processo de produção do catalisador envolve duas etapas, correspondendo à produção dos ligantes e à síntese dos complexos.

É um adicional objeto da presente invenção um processo de produção de cicloalcanóis e/ou ciclocalcanonas. Mais especificamente, o processo de produção de cicloalcanóis e/ou ciclocalcanonas é catalisado por um catalisador que possui analogia funcional com o sítio ativo da metaloenzima Metano Monooxigenase.

## 10 **Descrição das Figuras**

A Figura 1 mostra um cromatograma típico para a reação de oxidação do cicloexano, onde o  $t_{R\text{cicloexanol}}$  é de 5,451 min e o  $t_{R\text{cicloexanona}}$  corresponde a 5,688 min.

A Figura 2 mostra o espectro de infravermelho do complexo [Fe(PBMPA)Cl<sub>2</sub>].

A Figura 3 mostra o espectro eletrônico do complexo, [Fe(PBMPA)Cl<sub>2</sub>]. Concentrações:  $1,24 \times 10^{-5}$ (—),  $2,48 \times 10^{-5}$ (—),  $4,96 \times 10^{-5}$ (—),  $9,92 \times 10^{-5}$ (—).

A Figura 4 mostra o espectro de Mössbauer do complexo [Fe(PBMPA)Cl<sub>2</sub>].

A Figura 5 mostra o Voltamograma Cíclico do composto [Fe(PBMPA)Cl<sub>2</sub>], estando as velocidades de varredura, os eletrodos utilizados, eletrólitos e solvente especificados abaixo.

Velocidades de varredura:

100 mV/s:  $E_{pc} = -0,127 \text{ V}$ ;  $E_{pa} = 0,065$ ;  $\Delta E = 0,192 \text{ V}$ ;  $E_{1/2} = -0,096 \text{ V}$

75 mV/s:  $E_{pc} = -0,121 \text{ V}$ ;  $E_{pa} = 0,062$ ;  $\Delta E = 0,183 \text{ V}$ ;  $E_{1/2} = -0,091 \text{ V}$

50 mV/s:  $E_{pc} = -0,115 \text{ V}$ ;  $E_{pa} = 0,062$ ;  $\Delta E = 0,177 \text{ V}$ ;  $E_{1/2} = -0,088 \text{ V}$

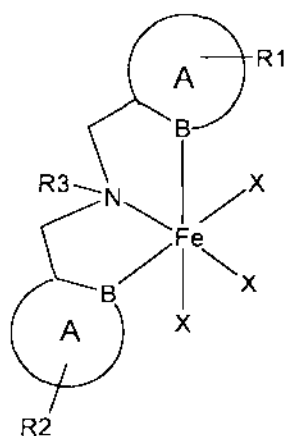
Eletrodo de referência: Ag/AgCl. Eletrodos de trabalho e auxiliar: placa de platina (1cm<sup>2</sup>). Eletrólito suporte: Perclorato de tetrabutilamônio. Solvente: acetonitrila.

A Figura 6 mostra a estrutura de Raio-X do complexo [Fe(PBMPA)Cl<sub>2</sub>].

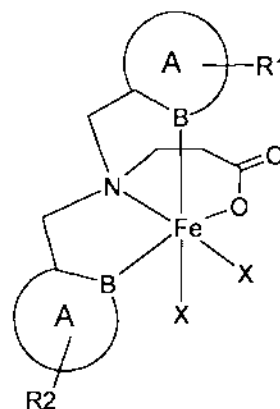


### Descrição Detalhada da Invenção

A presente invenção tem como objeto principal um catalisador que possui analogia funcional com o sítio ativo da metaloenzima Metano Monooxigenase. Mais especificamente, o catalisador é composto por um complexo de ferro, sendo que o dito complexo apresenta ligantes não-porfíricos, e possui estrutura correspondente a Fórmula I e/ou II abaixo:



(I)



(II)

onde:

R1 e R2, independentemente, são escolhidos do grupo que compreende hidrogênio, *orto*-alquila, *orto*-cicloalquila, *orto*-alcoxila, *orto*-clicloalcoxila, *orto*-tioxila, *orto*-ariloxila, *orto*-sulfonas, *orto*-sulfetos, *orto*-sulfóxidos, *orto*-sulfonatos, *orto*-sulfonamidas, *orto*-amino, *orto*-amido, *orto*-haletos, *orto*-carboalcoxila, *orto*-carbotioalcoxila, *orto*-trihaloalcano, *orto*-ciano, *orto*-nitro, *meta*-alquila, *meta*-cicloalquila, *meta*-alcoxila, *meta*-clicloalcoxila, *meta*-tioxila, *meta*-ariloxila, *meta*-sulfonas, *meta*-sulfetos, *meta*-sulfóxidos, *meta*-sulfonatos, *meta*-sulfonamidas, *meta*-amino, *meta*-amido, *meta*-haletos, *meta*-carboalcoxila, *meta*-carbotioalcoxila, *meta*-trihaloalcano, *meta*-ciano, *meta*-nitro, *para*-alquila, *para*-cicloalquila, *para*-alcoxila, *para*-clicloalcoxila, *para*-tioxila, *para*-ariloxila, *para*-sulfonas, *para*-sulfetos, *para*-sulfóxidos, *para*-sulfonatos, *para*-sulfonamidas, *para*-amino, *para*-amido, *para*-haletos, *para*-carboalcoxila, *para*-carbotioalcoxila, *para*-trihaloalcano, *para*-ciano e *para*-nitro;

R3 é selecionado do grupo que compreende hidrogênio, C1-C3 alcanos, C1-C3 alquenos;

X é selecionado do grupo que compreende F, Cl, Br e I

B é selecionado do grupo que compreende C, N;

5 A é um anel de cinco ou seis membros contendo pelo menos um átomo escolhido dentre N, O, S;

A utilização de complexos de ferro(III) como catalisadores no presente processo, para a oxidação de cicloexanol, pressupõe a analogia funcional deste complexo com o sítio ativo da metaloenzima Metano Monooxigenase.

10 Os exemplos a seguir descrevem algumas das infinitas rotas de síntese dos ligantes assim como também a síntese do catalisador. Portanto, tais exemplos devem ser considerados apenas como ilustrativos, não limitando o escopo da invenção.

### 15 **Exemplo 1**

#### **Síntese do Precursor bis-(2-piridilmetil)amina (BMPA).**

Para a síntese do BMPA reagiram-se quantidades equimolares de 2-carboxipiridilaldeído e 2-aminometilpiridina em metanol por 1 h, sob agitação e então adicionou-se boroidreto de sódio (1 equimolar). Após 12 h de reação, adicionou-se HCl até que o pH atingisse 4. O produto foi concentrado no evaporador rotatório, solubilizado em água e submetido a sucessivas extrações com  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . À fase aquosa adicionou-se  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  até pH 10 e o processo de extração foi repetido. A fase orgânica foi seca com  $\text{MgSO}_4$  e concentrada no evaporador rotatório, onde obteve-se um rendimento de 60,4%.

25

### **Exemplo 2**

#### **Síntese do Ligante N-propanoato-N,N-bis-(2-piridilmetil)amina (PMBPA).**

Para a obtenção do PMBPA reagisse o BMPA com quantidade equimolar de acrilato de metila em metanol, obtendo-se um éster que foi

30

subseqüentemente purificado por coluna. O éster foi hidrolisado com LiOH para dar o respectivo íon carboxilato, gerando um rendimento de 78%.

### **Exemplo 3**

#### **Síntese do Complexo [Fe(PBMPA)Cl<sub>2</sub>].**

Foram misturadas soluções metanólicas de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O e do respectivo ligante, obtendo-se um precipitado amarelo. O complexo foi caracterizado por IV, espectroscopia eletrônica, análise elementar de CHN, condutivimetria e Mössbauer, estando alguns dos resultados ilustrados nas Figuras 1 a 6.

### **Exemplo 4**

#### **Reação de Oxidação do Cicloexano**

As reações foram feitas utilizando-se a seguinte proporção de reagentes: 1:1100:1100 (catalisador, cicloexano, oxidante), onde a concentração do catalisador foi de  $7 \times 10^{-4}$  mol/L. Como catalisador foi utilizado o complexo [Fe(PBMPA)Cl<sub>2</sub>], e como oxidante utilizou-se H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e/ou t-BuOOH. O solvente utilizado foi escolhido dentre acetonitrila e/ou álcool t-butílico. Além destes, diversos outros parâmetros foram manipulados de forma a otimizar a reação. Tais parâmetros podem ser vistos de forma detalhada nas Tabelas 1 e 2 abaixo.

O processo de oxidação do cicloexano utilizando catalisadores homogêneos pode ser operado em batelada, em reator de fluxo contínuo com o catalisador suportado em uma matriz sólida, usualmente utiliza-se zeólita Y impregnada com o complexo.

Tabela 1 - Parâmetros típicos adotados nas reações de oxidação.

Catalisador	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$
Concentração do Catalisador	$7 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$
Massa do catalisador	0,0055 g
Solvente	Acetonitrila
	Álcool t-butílico
Volume de Solvente	17,0 ml
Oxidante	$\text{H}_2\text{O}_2$ (30 % em água)
	t-BuOOH (70 % em água)
Volume do Oxidante	$\text{H}_2\text{O}_2$ : 1,24 ml
	t-BuOOH : 2,21 ml
Volume de Cicloexano	1,7 ml
Tempo de Reação	2 h
	24 h
Temperatura	Ambiente
Pressão de Argônio	1 atm

Tabela 2 - Condições típicas das reações de oxidação.

Exp	Catalisador	Oxidante	Tempo	Solvente
1	$[\text{Fe}(\text{PMBPA})\text{Cl}_2]$	$\text{H}_2\text{O}_2$	24	t-BuOH
2	$[\text{Fe}(\text{PMBPA})\text{Cl}_2]$	t-BuOOH	24	t-BuOH
3	$[\text{Fe}(\text{PMBPA})\text{Cl}_2]$	$\text{H}_2\text{O}_2$	2	t-BuOH
4	$[\text{Fe}(\text{PMBPA})\text{Cl}_2]$	t-BuOOH	2	t-BuOH
5	$[\text{Fe}(\text{PMBPA})\text{Cl}_2]$	$\text{H}_2\text{O}_2$	24	$\text{CH}_3\text{CN}$
6	$[\text{Fe}(\text{PMBPA})\text{Cl}_2]$	t-BuOOH	24	$\text{CH}_3\text{CN}$
7	$[\text{Fe}(\text{PMBPA})\text{Cl}_2]$	$\text{H}_2\text{O}_2$	2	$\text{CH}_3\text{CN}$
8	$[\text{Fe}(\text{PMBPA})\text{Cl}_2]$	t-BuOOH	2	$\text{CH}_3\text{CN}$

5

É importante ressaltar que no presente processo a temperatura e a pressão empregadas foram em torno de 0,1 Mpa e 298 K (condições ambientes), o que facilita o processo, diminui o custo e o torna mais viável industrialmente. Em acetonitrila foi possível obter-se apenas uma fase reacional, o que elimina o problema de transferência de fase. Uma vez que o atual processo de oxidação de cicloexano a cicloexanol e cicloexanona requer alta temperatura e pressão, esta é uma grande vantagem.

10

Além disso, na presente invenção é mostrada a influência do tempo de reação e do uso do solvente e do oxidante mais adequados. No processo aqui descrito, os melhores rendimentos foram obtidos com 24 h de reação.

5 Foi possível concluir também que o oxidante e o solvente exercem um efeito importante no rendimento da reação, em especial a combinação do solvente acetonitrila com o oxidante t-BuOOH fornece o melhor rendimento de reação, correspondendo a 20% de rendimento, é obtido nesta condição e com 24 h de duração.

10 O catalisador estudado regenera a espécie ativa para a oxidação no meio reacional, continuando a oxidação do substrato. A este fenômeno dá-se o nome de frequência de rotação (*turnover*). Novamente, pode-se perceber, através da Tabela 3 abaixo, que o turnover aumenta com o aumento da duração da reação. Apesar disso, a eficiência do catalisador, medida em *turnover/h*, cai a medida que a reação ocorre. A nossa hipótese é que depois  
15 de executado diversos *turnovers*, o catalisador perca a capacidade de regenerar a espécie ativa.

Os rendimentos obtidos ficaram em torno de 10% para o cicloexanol e para a cicloexanona, o que é desejado uma vez que estes produtos são mais facilmente oxidáveis que o próprio cicloexano. Com rendimentos superiores a  
20 este valor o produto competiria com o substrato e levaria a produtos mais oxidados.

A Tabela 3 apresenta os resultados da reação de oxidação do cicloexano dando cicloexanol e cicloexanona nas condições de reações  
25 estudadas no presente trabalho. O número de experimentos, apresentados na coluna da esquerda, correspondem às condições descritas na Tabela 2.

### **Tabela 3.**

Resultados típicos das reações de oxidação do cicloexano levando a  
30 cicloexanol e cicloexanona.

Exp.	Rend. (%)	Rend. Cicloexanol (%)	Rend. Cicloexanona (%)	Cicloexanol/ Cicloexanona	Turnover	Turnover/h
1	11,3	7,8	3,5	2,2	124,3	5,2
2	0,0	0	0	0,0	0,0	0,0
3	1,4	0,67	0,69	1,0	15,0	7,5
4	0,0	0	0	0,0	0,0	0,0
5	3,0	1,5	1,5	1,0	33,0	1,4
6	20,0	11,7	8,3	1,4	220,0	9,2
7	2,5	1,3	1,2	1,1	27,5	13,8
8	2,9	1,5	1,4	1,1	31,9	16,0

**Reivindicações**

1

**CATALISADOR, PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO E PROCESSO DE  
PRODUÇÃO DE CICLOALCANÓIS E/OU CICLOALCANONAS.**

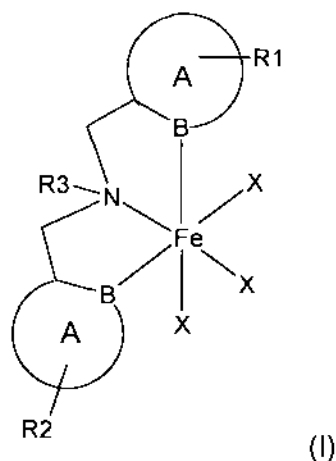
5

10

15

20

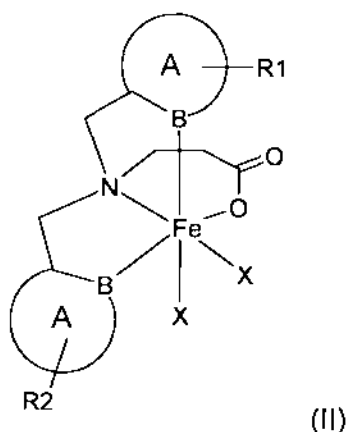
1. Catalisador caracterizado por apresentar analogia funcional com sistemas biológicos capazes de oxidar hidrocarbonetos.
2. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelos sistemas biológicos compreenderem enzimas.
3. Catalisador, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelas enzimas serem escolhidas do grupo que compreende as enzimas da família da Metano Monooxigenase e mistura dos mesmos.
4. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser um complexo de Fe.
5. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por apresentar ligantes não-porfirínicos.
6. Catalisador, de acordo com as reivindicações 1, 4 e 5, caracterizado por possuir estrutura de acordo com a Fórmula (I)



onde:

- R1 e R2, independentemente, são escolhidos do grupo que compreende hidrogênio, *orto*-alquila, *orto*-cicloalquila, *orto*-alcoxila, *orto*-clicloalcoxila, *orto*-tioxila, *orto*-ariloxila, *orto*-sulfonas, *orto*-sulfetos, *orto*-sulfóxidos, *orto*-sulfonatos, *orto*-sulfonamidas, *orto*-amino, *orto*-amido, *orto*-haletos, *orto*-carboalcoxila, *orto*-carbotioalcoxila, *orto*-trihaloalcano, *orto*-ciano, *orto*-nitro, *meta*-alquila, *meta*-cicloalquila, *meta*-alcoxila, *meta*-clicloalcoxila, *meta*-tioxila, *meta*-ariloxila, *meta*-sulfonas, *meta*-sulfetos, *meta*-sulfóxidos, *meta*-sulfonatos, *meta*-sulfonamidas, *meta*-amino, *meta*-amido, *meta*-haletos, *meta*-carboalcoxila, *meta*-carbotioalcoxila, *meta*-trihaloalcano, *meta*-ciano, *meta*-nitro, *para*-alquila, *para*-cicloalquila, *para*-alcoxila, *para*-clicloalcoxila, *para*-tioxila, *para*-ariloxila, *para*-sulfonas, *para*-sulfetos, *para*-sulfóxidos, *para*-sulfonatos, *para*-sulfonamidas, *para*-amino, *para*-amido, *para*-haletos, *para*-carboalcoxila, *para*-carbotioalcoxila, *para*-trihaloalcano, *para*-ciano, *para*-nitro e mistura dos mesmos;
- 15 R3 é selecionado do grupo que compreende hidrogênio, C1-C3 alcanos, C1-C3 alquenos e mistura dos mesmos;
- X é selecionado do grupo que compreende F, Cl, Br, I e mistura dos mesmos;
- B é selecionado do grupo que compreende C, N;
- 20 A é um anel de cinco ou seis membros contendo pelo menos um átomo escolhido dentre N, O, S;
7. Catalisador, de acordo com as reivindicações 1, 4 e 5, caracterizado por possuir estrutura de acordo com a Fórmula (II)





onde:

R1 e R2, independentemente, são escolhidos do grupo que compreende hidrogênio, *orto*-alquila, *orto*-cicloalquila, *orto*-alcoxila, *orto*-clicloalcoxila, *orto*-tioxila, *orto*-ariloxila, *orto*-sulfonas, *orto*-sulfetos, *orto*-sulfóxidos, *orto*-sulfonatos, *orto*-sulfonamidas, *orto*-amino, *orto*-amido, *orto*-haletos, *orto*-carboalcoxila, *orto*-carbotioalcoxila, *orto*-trihaloalcano, *orto*-ciano, *orto*-nitro, *meta*-alquila, *meta*-cicloalquila, *meta*-alcoxila, *meta*-clicloalcoxila, *meta*-tioxila, *meta*-ariloxila, *meta*-sulfonas, *meta*-sulfetos, *meta*-sulfóxidos, *meta*-sulfonatos, *meta*-sulfonamidas, *meta*-amino, *meta*-amido, *meta*-haletos, *meta*-carboalcoxila, *meta*-carbotioalcoxila, *meta*-trihaloalcano, *meta*-ciano, *meta*-nitro, *para*-alquila, *para*-cicloalquila, *para*-alcoxila, *para*-clicloalcoxila, *para*-tioxila, *para*-ariloxila, *para*-sulfonas, *para*-sulfetos, *para*-sulfóxidos, *para*-sulfonatos, *para*-sulfonamidas, *para*-amino, *para*-amido, *para*-haletos, *para*-carboalcoxila, *para*-carbotioalcoxila, *para*-trihaloalcano, *para*-ciano *para*-nitro e mistura dos mesmos;

R3 é selecionado do grupo que compreende hidrogênio, C1-C3 alcanos, C1-C3 alquenos e mistura dos mesmos;

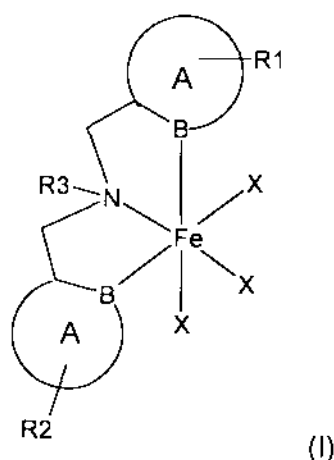
X é selecionado do grupo que compreende F, Cl, Br, I e mistura dos mesmos;

B é selecionado do grupo que compreende C, N;

A é um anel de cinco ou seis membros contendo pelo menos um átomo escolhido dentre N, O, S;

8. Catalisador, de acordo com as reivindicações 6 ou 7, caracterizado pelo fato dos referidos ligantes não-porfirínicos serem N-propanoato-N,N-bis(piridilmetil)-amina.
9. Processo de preparação de um catalisador, caracterizado pelo fato de  
5 compreender as etapas de:
  - i) síntese dos ligantes;
  - ii) síntese do complexo.
10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato dos referidos ligantes serem N-propanoato-N,N-bis(piridilmetil)-amina.
- 10 11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de conter adicionalmente etapas de concentração, extração e/ou secagem.
12. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato da síntese do N-propanoato-N,N-bis(piridimetil)-amina compreender a  
adição equimolar de bis-(2-piridilmetil)amina e acrilato de metila em  
15 álcool.
13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de compreender uma etapa adicional de hidrólise.
14. Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato do  
referido álcool ser escolhido do grupo que compreende metanol, etanol,  
20 propanol e mistura dos mesmos.
15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato da referida hidrólise ser realizada por um hidróxido de metal alcalino terroso.
16. Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato da  
25 etapa de síntese do complexo compreender a adição de cloreto férrico aos respectivos ligantes.
17. Processo, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo cloreto férrico ser polihidratado.
18. Processo de produção de cicloalcanóis e/ou cicloalcanonas  
30 caracterizado pelo fato de se oxidar um cicloalcano na presença de um catalisador.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pela reação de oxidação ocorrer à temperatura ambiente.
20. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato da proporção dos reagentes variar de  
5 0,01(catalisador):1100(cicloalcano):1100(oxidante) a 100(catalisador):1100(cicloalcano):1100(oxidante)
21. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato do referido oxidante ser escolhido do grupo que compreende  
10 hidroperóxido de tert-butila, peróxido de hidrogênio e mistura dos mesmos.
22. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo catalisador apresentar analogia funcional com sistemas biológicos capazes de oxidar hidrocarbonetos.
23. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado  
15 pelos sistemas biológicos compreenderem enzimas.
24. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelas enzimas serem escolhidas do grupo que compreende enzimas da família da Metano Monooxigenase e mistura dos mesmos.
25. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado  
20 pelo catalisador ser um complexo de Fe.
26. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo catalisador apresentar ligantes não-porfirínicos.
27. Processo de produção, de acordo com as reivindicações 18, 22, 25 e 26,  
25 caracterizado pelo catalisador possuir estrutura de acordo com a Fórmula (I)



onde:

R1 e R2, independentemente, são escolhidos do grupo que compreende hidrogênio, *orto*-alquila, *orto*-cicloalquila, *orto*-alcoxila, *orto*-clicloalcoxila, *orto*-tioxila, *orto*-ariloxila, *orto*-sulfonas, *orto*-sulfetos, *orto*-sulfóxidos, *orto*-sulfonatos, *orto*-sulfonamidas, *orto*-amino, *orto*-amido, *orto*-haletos, *orto*-carboalcoxila, *orto*-carbotioalcoxila, *orto*-trihaloalcano, *orto*-ciano, *orto*-nitro, *meta*-alquila, *meta*-cicloalquila, *meta*-alcoxila, *meta*-clicloalcoxila, *meta*-tioxila, *meta*-ariloxila, *meta*-sulfonas, *meta*-sulfetos, *meta*-sulfóxidos, *meta*-sulfonatos, *meta*-sulfonamidas, *meta*-amino, *meta*-amido, *meta*-haletos, *meta*-carboalcoxila, *meta*-carbotioalcoxila, *meta*-trihaloalcano, *meta*-ciano, *meta*-nitro, *para*-alquila, *para*-cicloalquila, *para*-alcoxila, *para*-clicloalcoxila, *para*-tioxila, *para*-ariloxila, *para*-sulfonas, *para*-sulfetos, *para*-sulfóxidos, *para*-sulfonatos, *para*-sulfonamidas, *para*-amino, *para*-amido, *para*-haletos, *para*-carboalcoxila, *para*-carbotioalcoxila, *para*-trihaloalcano, *para*-ciano, *para*-nitro e mistura dos mesmos;

R3 é selecionado do grupo que compreende hidrogênio, C1-C3 alcanos, C1-C3 alquenos e mistura dos mesmos;

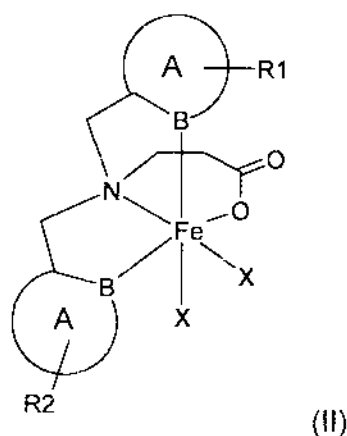
X é selecionado do grupo que compreende F, Cl, Br, I e mistura dos mesmos;

B é selecionado do grupo que compreende C, N;

A é um anel de cinco ou seis membros contendo pelo menos um átomo escolhido dentre N, O, S;

PI0402790

28. Processo de produção, de acordo com as reivindicações 18, 22, 25 e 26, caracterizado pelo catalisador possuir estrutura de acordo com a Fórmula (II)



5 onde:

R1 e R2, independentemente, são escolhidos do grupo que compreende hidrogênio, *orto*-alquila, *orto*-cicloalquila, *orto*-alcoxila, *orto*-clicloalcoxila, *orto*-tioxila, *orto*-ariloxila, *orto*-sulfonas, *orto*-sulfetos, *orto*-sulfóxidos, *orto*-sulfonatos, *orto*-sulfonamidas, *orto*-amino, *orto*-amido, *orto*-haletos, *orto*-carboalcoxila, *orto*-carbotioalcoxila, *orto*-trihaloalcano, *orto*-ciano, *orto*-nitro, *meta*-alquila, *meta*-cicloalquila, *meta*-alcoxila, *meta*-clicloalcoxila, *meta*-tioxila, *meta*-ariloxila, *meta*-sulfonas, *meta*-sulfetos, *meta*-sulfóxidos, *meta*-sulfonatos, *meta*-sulfonamidas, *meta*-amino, *meta*-amido, *meta*-haletos, *meta*-carboalcoxila, *meta*-carbotioalcoxila, *meta*-trihaloalcano, *meta*-ciano, *meta*-nitro, *para*-alquila, *para*-cicloalquila, *para*-alcoxila, *para*-clicloalcoxila, *para*-tioxila, *para*-ariloxila, *para*-sulfonas, *para*-sulfetos, *para*-sulfóxidos, *para*-sulfonatos, *para*-sulfonamidas, *para*-amino, *para*-amido, *para*-haletos, *para*-carboalcoxila, *para*-carbotioalcoxila, *para*-trihaloalcano, *para*-ciano *para*-nitro e mistura dos mesmos;

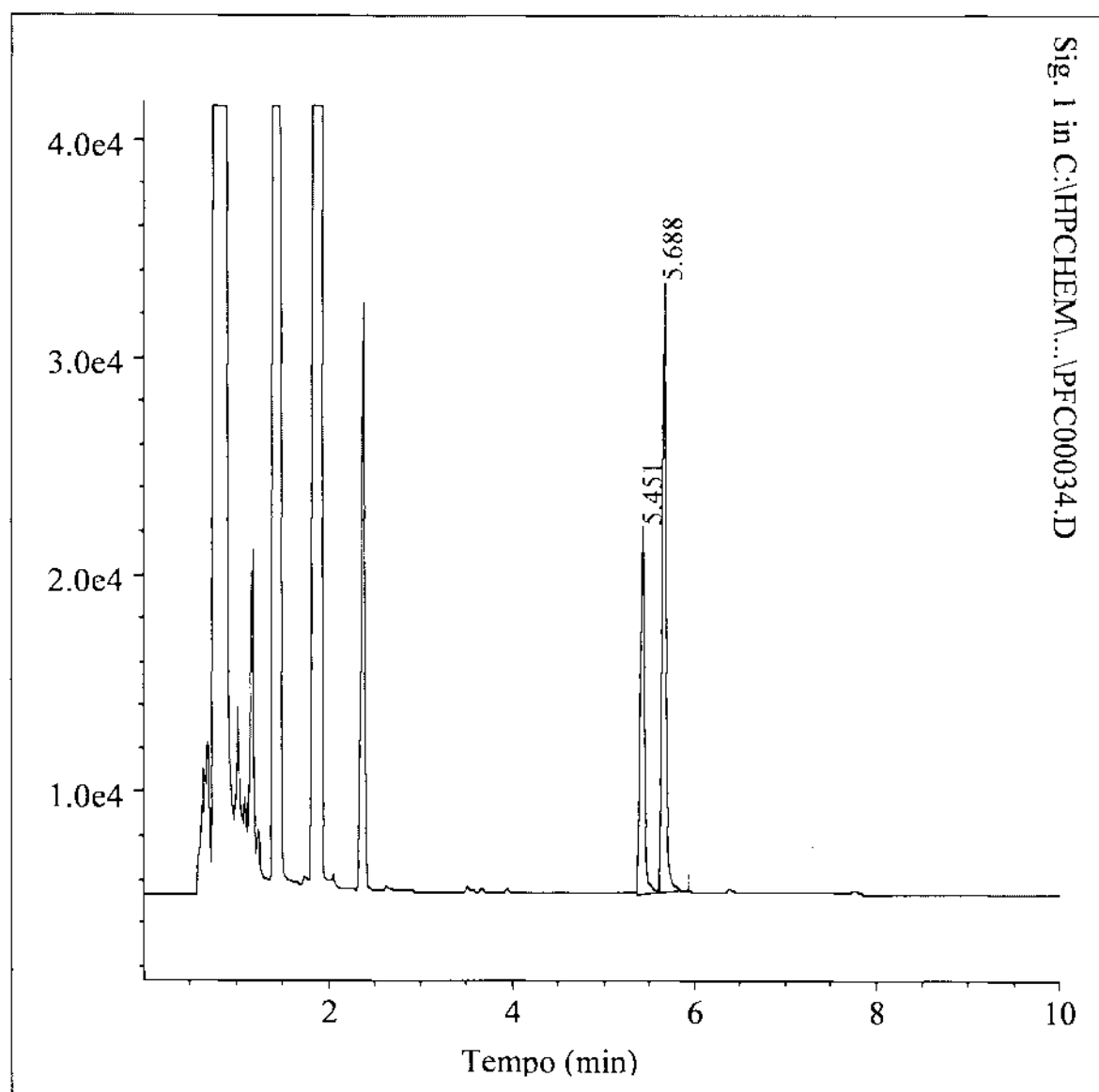
20 R3 é selecionado do grupo que compreende hidrogênio, C1-C3 alcanos, C1-C3 alquenos e mistura dos mesmos;

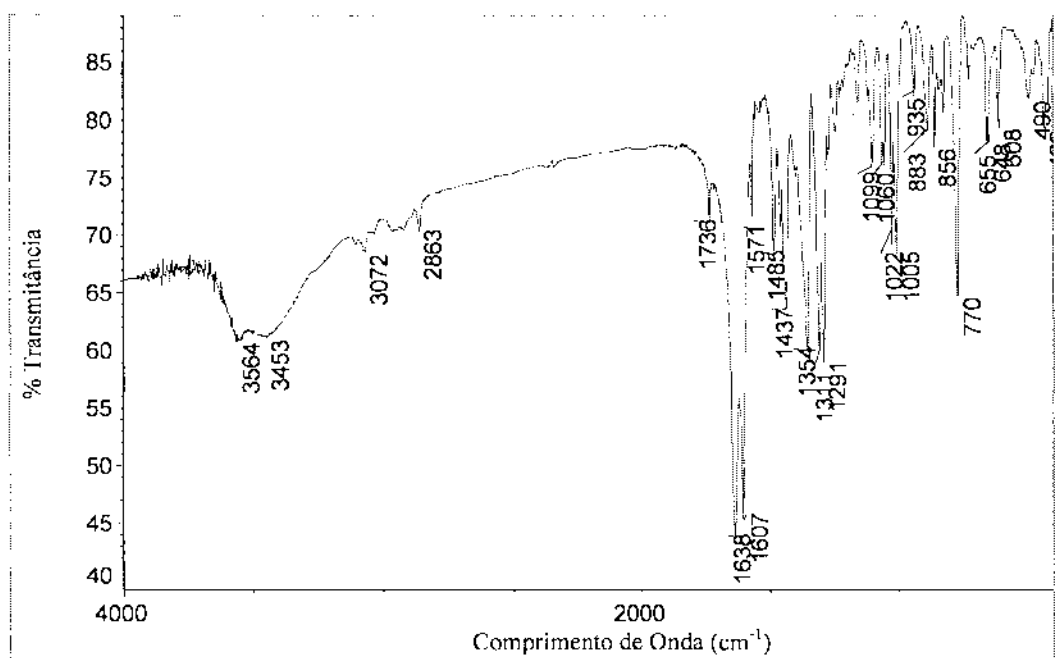
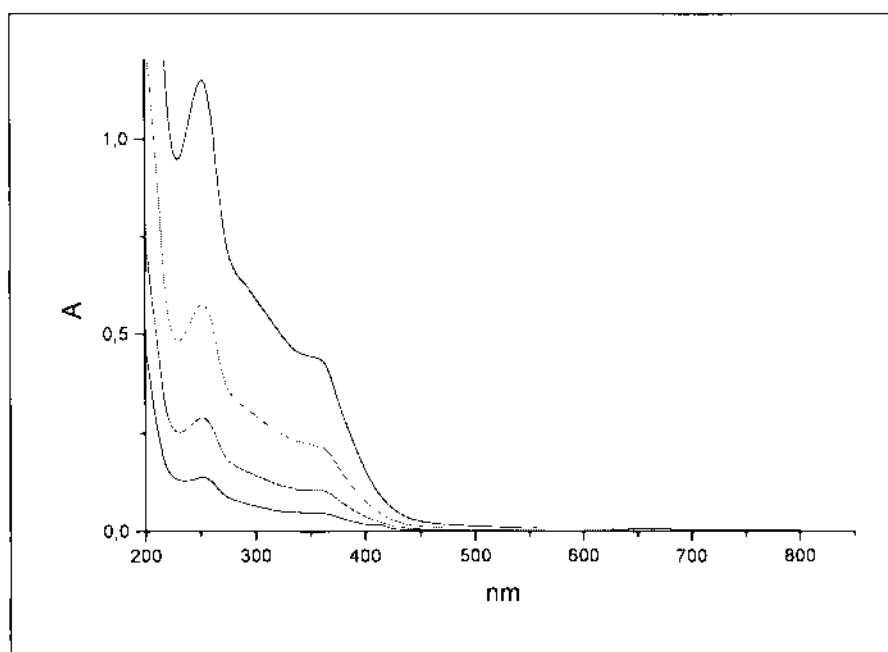
X é selecionado do grupo que compreende F, Cl, Br, I e mistura dos mesmos;

B é selecionado do grupo que compreende C, N;

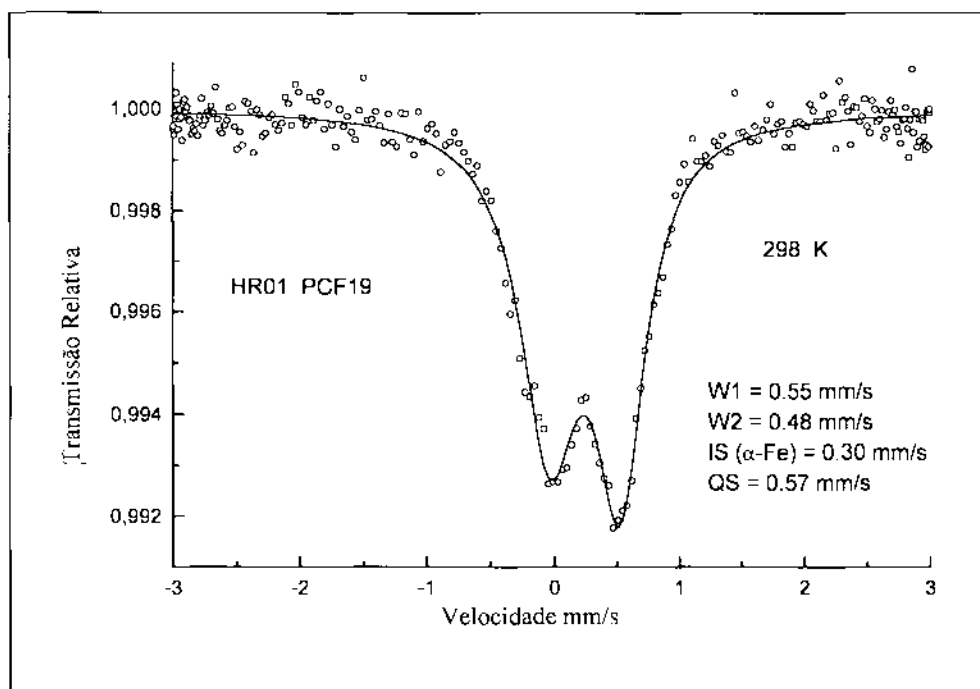
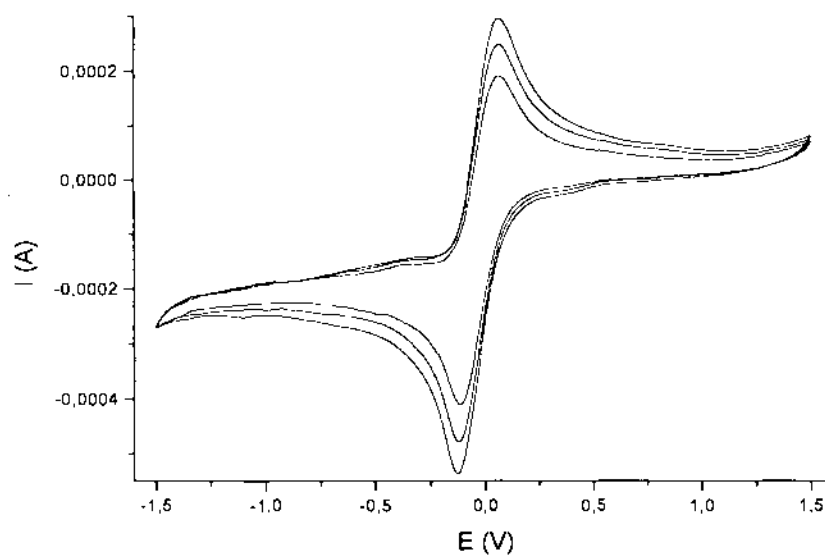
A é um anel de cinco ou seis membros contendo pelo menos um átomo escolhido dentre N, O, S;

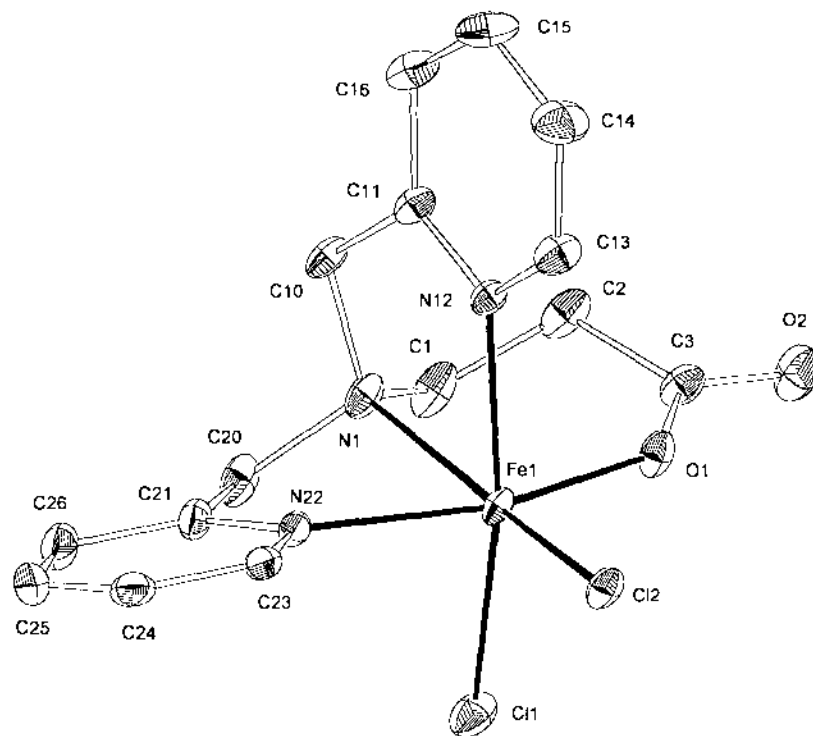
- 5 29. Processo de produção, de acordo com as reivindicações 28 ou 27, caracterizado pelo fato dos referidos ligantes não-porfirínicos serem selecionados do grupo que compreende N,N-bis-(2-piridilmetil)-amina, N-propanoato-N,N-bis(piridilmetil)-amina e mistura dos mesmos.

**Figura 1**

**Figura 2****Figura 3**



**Figura 4****Figura 5**

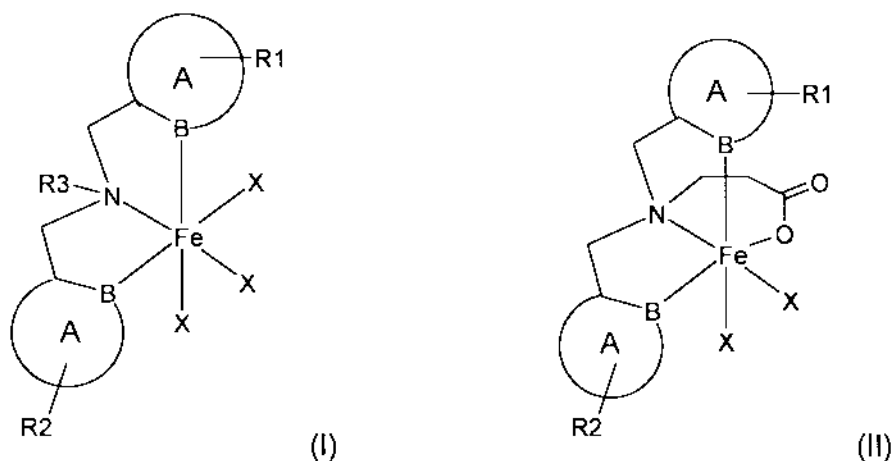
**Figura 6**

**Resumo****CATALISADOR, PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO E PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CICLOALCANÓIS E/OU CICLOALCANONAS.**

5

A presente invenção tem como objeto principal um catalisador que possui analogia funcional com o sítio ativo da metaloenzima Metano Monooxigenase. Mais especificamente, o catalisador é composto por um complexo de ferro, sendo que o dito complexo apresenta ligantes não-porfirínicos, e possui estrutura correspondente a Fórmula I e/ou II abaixo:

10



A presente invenção também está relacionada a um processo de produção dos catalisadores e a processos de produção de cicloalcanóis e/ou cicloalcanonas catalisadas pelo referido catalisador.

15